Ueber

Disazo-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Philosophischen Fakultät der Universität

FREIBURG

eingereicht von

Bernhard Fischer

aus Hultschin.

Deutz.
Dietz'sche Buchdruckerei.
1883.

Ueber

Disazo-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Philosophischen Fakultät der Universität

FREIBURG

eingereicht von

Bernhard Fischer

aus Hultschin.

Deutz.
Dietz'sche Buchdruckerei.
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0044

Herrn Dr. HERMANN PLASKUDA in Köln

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

I.

Theoretischer Theil.

Vom Azobenzol $C_6H_5N=NC_6H_5$ leiten sich eine grosse Menge interessanter Körper ab, von denen namentlich die Amido- und Oxyderivate Wichtigkeit haben. Die letzteren vor Allem nehmen unser Interesse in Anspruch, einerseits wegen der Leichtigkeit, mit der sie aus den Diazoverbindungen dargestellt werden können, andererseits der Bedeutung wegen, welche sie schon jetzt für die Technik der Farbstoffe erlangt haben.

Die Oxyderivate des Azobenzols leiten sich vom Azobenzol ab durch Ersetzung eines resp. mehrerer H.-Atome durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen.

So erhalten wir im einfachsten Falle durch Substituirung eines H.-Atomes den Körper:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$$

durch Eintritt zweier Hydroxylreste die beiden isomeren Verbindungen:

$$HOC_6H_4-N=N-C_6H_4OH$$

und

$$C_6H_5N=NC_6H_3(OH)_2.$$

Ein einziger Fall der Art ist bis jetzt zur Publikation gelangt und zwar durch Griess[1]). Diesem gelang es durch Einwirkung von Diazotoluol auf Monoxyazobenzolkalium einen neuen Körper von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C_6H_3OH$$

darzustellen, welchen er mit dem Namen

Phenoldiazobenzol-diazotoluol

bezeichnete.

Weiteres war bis vor Kurzem über derartige Verbindungen nicht bekannt. Die offenbaren Schwierigkeiten, welche sich der Einführung eines zweiten Diazorestes in das gewöhnliche Phenol entgegenstellen, erscheinen übrigens leicht verständlich im Hinblick auf das Verhalten des Diazobenzols gegen Anilin und dessen Homologe.

Während Diazobenzol mit Anilin, Meta- und Ortho-Toluidin leicht Amidoazoverbindungen liefert, welche zweifellos den Diazorest in der Parastellung enthalten, gibt Para-Toluidin, in welchem die Parastellung bereits durch die Methylgruppe besetzt ist, keine Amidoazoverbindung mehr, sondern nur einen Diazoamido-Körper. Es ist also — und man wird diese Betrachtung auch auf die Phenole ausdehnen dürfen — nur, oder doch vorzugsweise das in der Parastellung befindliche H-Atom, welches der Substitution durch einen Diazorest fähig ist. War an dessen Stelle einmal der Diazorest eingetreten, so werden sich an Stelle der anderen, minder leicht austauschbaren H-Atome Reste solcher Art nur schwierig und unter gewissen Bedingungen einführen lassen.

---

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Ges. IX. 628.

Einen Beleg für die Richtigkeit der Ansicht, dass die Möglichkeit der Einführung von Diazoresten in Phenole wesentlich mit durch die relative Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül bedingt ist, wird man beiläufig auch in der folgenden Abhandlung finden. Es zeigte sich nämlich gelegentlich einiger Versuche, welche mit den beiden isomeren Naphtolen angestellt wurden, dass in Bezug auf Einführung mehrerer Diazoreste das α- und β-Naphtol sich vollkommen verschieden verhalten: „Während ein Diazosubstituirtes α-Naphtol mit Leichtigkeit sich mit noch einem ferneren Diazorest paaren lässt, liegen die Verhältnisse beim β-Naphtol vollkommen anders. Wohl gelingt es, in das β-Naphtol nach derselben Reaktion einen Diazorest einzuführen, dagegen ist es bisher nicht gelungen, Verbindungen des β-Naphtol mit mehreren Diazoresten darzustellen."

Die Monazoderivate des β-Naphtols erweisen sich nämlich als in wässrigen Alkalien vollkommen unlöslich und deshalb zur weiteren Paarung mit Diazoresten ungeeignet. Dass übrigens auch die Art der substituirenden Gruppe auf den Gang der Reaktion nicht ohne Einfluss ist, ergibt sich aus einer Beobachtung Wallach's[1]) nach welcher mit Leichtigkeit wässrige Lösungen von Diazobenzolchlorid resp. Diazotoluolchlorid sich mit wässrigen Resorcinlösungen verbinden, hingegen Lösungen von Diazoxylolchlorid und Resorcin tagelang ohne Einwirkung auf einander bleiben.

Die Beachtung derartiger Verhältnisse und im Speciellen die erwähnte Neigung des Azorestes, in eine ganz bestimmte Stellung zur Hydroxylgruppe zu treten, leitete nun Wallach zu dem Schluss, dass die Einführung mehrerer Diazoreste viel leichter als in einatomige

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. XV. 28.

Phenole in die mehratomigen und namentlich in das Resorcin gelingen müsse, weil in diesem im Verhältniss zu den beiden OH-Gruppen zwei Parastellungen existiren.

Die von ihm seiner Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichten Resultate bestätigten seine Ansicht vollkommen. Es zeigte sich, dass das Resorcin mit Leichtigkeit zwei Diazoreste aufzunehmen vermag, und zwar waren Versuche angestellt worden mit Einführung identischer und verschiedener Diazoreste.

So sind von Wallach dargestellt und beschrieben worden z. B. ein Derivat des Resorcins, welches an Stelle von 2 H-Atomen 2 Azobenzol-Reste enthält; ein anderes mit einem Azobenzol- und einem Azotoluol-Rest u. s. w.

War damit eine Hauptfrage, um die es sich handelte, gelöst, so hatte doch andererseits die Arbeit Wallachs noch einige, für die Sache, um die es sich handelte, sehr wesentliche Punkte ohne Erledigung gelassen. Die Bearbeitung dieser Punkte aufzunehmen, und einige während dieser Untersuchung sich aufwerfende interessante Fragen ihrer Lösung näher zu bringen, wurde ich von Herrn Professor Wallach gütigst veranlasst. Diese Fragen, die noch weiterer Aufklärung bedurften, waren im Wesentlichen die folgenden:

I. Wallach hatte durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Azobenzol-Resorcin zwei anscheinend isomere Verbindungen erhalten, von denen eine möglicherweise identisch sein konnte mit einem der von ihm aus Resorcin und diazotirtem Amidoazobenzol dargestellten Körper; wenigstens zeigten die von ihm erhaltenen Präparate

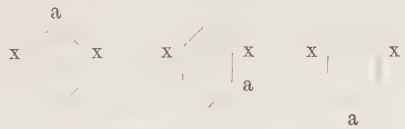
ein auffallend ähnliches physikalisches Verhalten untereinander.

Eine eingehendere Vergleichung beider Produkte war demnach erforderlich oder kurz, es war für mich die Frage zu entscheiden:

„Sind die aus Azobenzolresorcin mit Diazobenzolchlorid erhaltenen Körper beide Azobenzol-Resorcin-Azobenzole, oder ist der eine ein Azo-Azobenzol-Resorcin?“

II. Von Wallach war seiner Zeit die Frage aufgeworfen worden, ob es gleichgültig sei, in welcher Reihenfolge zwei verschiedenartige Azoreste in das Resorcin eingeführt werden. Auch diese Frage war von ihm noch nicht endgültig beantwortet worden. Ich habe mich derselben um so mehr zugewendet, als von gewisser Seite[1]) die Berechtigung einer solchen Fragestellung in Zweifel gezogen wurde; aus diesem Grunde sehe ich mich veranlasst, hier auf die a priori denkbaren Isomeriemöglichkeiten etwas näher einzugehen.

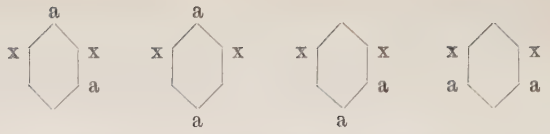
Durch Eintritt eines Diazorestes in das Resorcin könnten folgende drei Verbindungen entstehen (die Hydroxylgruppen mit x, der Diazorest mit a bezeichnet):



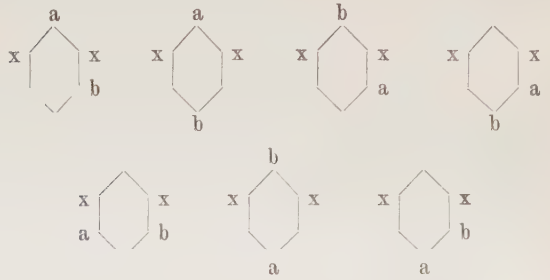
Die Einführung einer zweiten, mit der ersten identischen Diazogruppe würde die Zahl denkbarer Isomeriefälle auf vier erhöhen.

---

[1]) Moniteur scientifique d. d. Quesneville 1882. 480.



Ist dagegen diese zweite Diazogruppe von der ersten verschieden, so hätte man sieben isomere Verbindungen als möglich zu betrachten:



Angesichts so zahlreicher Möglichkeiten erscheint es recht wohl denkbar, dass die Aufeinanderfolge bezüglich der Einführung zweier verschiedener Reste a und b einen bestimmenden Einfluss auf den Platz, den sie auswählen, ausübt; es ist wohl denkbar, dass der Körper, den man nach seiner Bildungsweise als Azobenzol-Resorcin-Azotoluol zu bezeichnen hätte, sich als verschieden erwiese vom Azotoluol-Resorcin-Azobenzol.

Somit eröffnete sich in zweiter Linie für mich die Aufgabe zu untersuchen:

„Ist Azotoluol-Resorcin-Azobenzol identisch oder verschieden von Azobenzol-Resorcin-Azotoluol?“

III. Wallach hatte in seiner schon mehrfach erwähnten Abhandlung mitgetheilt, es sei ihm bisher nicht gelungen, zwei Paraverbindungen in das Resorcin einzuführen.

Dieser Gegenstand bedurfte der näheren Untersuchung, da, falls sich die vorläufig gemachte Beobachtung bewahrheitete, unsere gegenwärtigen Ansichten über die Constitution der Azoverbindungen wohl einer Modifikation bedurft hätten. Es war daher von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob es möglich ist, zwei Paraverbindungen in das Resorcin einzuführen.

IV. Das Verhalten verschiedener Diazoverbindungen gegen wässerige Resorcinlösungen ist, wie bereits oben erwähnt, ein ausserordentlich abweichendes; während z. B. bei Anwendung von Diazobenzolchlorid und Paradiazotoluolchlorid einheitliche, in Alkalien vollkommen lösliche Produkte entstehen, werden bei Anwendung von Diazoxylolchlorid Gemenge von in Alkalien löslichen und unlöslichen Körpern erhalten. — Es war daher wünschenswerth zu untersuchen: Unter welchen Bedingungen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Resorcin in Alkali unlösliche Produkte entstehen und was dieselben sind.

V. Die eigenthümlichen, von Wallach bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Oxyazobenzol erhaltenen Resultate legten es nahe, diese Reaktion auch auf die neu bekannt gewordenen Oxyazoverbindungen auszudehnen und zu untersuchen, wie dieselben sich gegen dieses Reagens verhalten.

Im folgenden II. Theile der Abhandlung will ich nun dasjenige experimentelle Material, welches ich zur Lösung der eben präcisirten Fragen herbeizuschaffen bemüht war, zusammenstellen, um dann im III. Theile diejenigen Schlüsse zu ziehen, welche sich aus meiner

Arbeit in Rücksicht auf die hervorgehobenen Punkte ergeben haben.

Bevor ich mich nun zum experimentellen Theile meiner Arbeit wende, möchte ich zuvor einiges über die derselben zu Grunde gelegte Nomenclatur bemerken.

Zur Nomenclatur der Azoverbindungen.

Die Kenntniss der Azoverbindungen hat sich in neuester Zeit ungemein erweitert; bei der allgemeinen Gültigkeit der zu den Derivaten des Azobenzols führenden Reaktion wurde durch ausserordentlich mannigfaltige Combinationen eine recht stattliche Anzahl bisweilen sehr complicirter Verbindungen dargestellt. Es konnte nicht ausbleiben, dass man bei diesen Körpern in Bezug auf ihre Nomenclatur sehr bald auf Schwierigkeiten stiess. —

Die Ableitung der Namen von dem Repräsentanten der Azoverbindungen, dem Azobenzol, erwies sich nach kurzer Zeit schon als unthunlich. — Einerseits wurden die so gebildeten Namen ausserordentlich schwerfällig; andrerseits war es auf diese Weise in vielen Fällen nicht möglich, namentlich Isomerieverhältnisse in prägnanter Weise auszudrücken. So existiren beispielsweise zwei Methylbioxyazobenzole, das eine durch Einwirkung von Diazotoluol auf Resorcin, das andere aus Diazobenzol und Orcin entstanden, welche sich durch die bisher allgemein gebräuchliche Nomenclatur nicht auseinanderhalten lassen.

Die erste schätzenswerthe Anregung zu einer zweckmässigeren Nomenclatur für die Azoverbindungen wurde

von Heumann[1]) gegeben. Nach seinem Vorschlage sollten die verschiedenen, das Molekül einer Azoverbindung zusammensetzenden Radicale einzeln namhaft gemacht und das Wort — Azo — an dieselbe Stelle des Namens gesetzt werden, welche die — N = N — Gruppe in der Formel einnimmt. Das Monoxyazobenzol $HOC_6H_4 — N = N — C_6H_5$ erhielt so den Namen Phenol-Azo-Benzol, das aus Resorcin und Diazobenzol dargestellte Bioxyazobenzol wurde zum Resorcin-Azo-Benzol u. s. w.

In der That war mit dieser Nomenclatur ein wesentlicher Schritt für das leichtere Verständniss der Namen der Azoverbindungen gethan, und für die damals bekannten Körper reichte sie vollkommen aus. Aber auch diese Benennungsweise zeigte sich schliesslich als nicht mehr ganz genügend, als es Wallach[2]) gelungen war, die mehratomigen Phenole mit mehreren und zwar gleichartigen oder verschiedenen Diazoresten zu paaren. Die von ihm erhaltenen, verhältnissmässig complicirten Körper machten es nothwendig, eine Art der Benennung aufzufinden, welche über ihre Entstehung keinen Zweifel aufkommen lassen konnte. Es hatte sich nämlich im Laufe jener Untersuchung gezeigt, dass es wahrscheinlich nicht immer gleichgültig sei, in welcher Reihenfolge verschiedene Reste in ein mehratomiges Phenol eingeführt werden, dass vielmehr in jedem Falle gleichzeitig mehrere Isomere sich bilden, und dass je nach der Reihenfolge der Einführung jedenfalls quantitativ ein Unterschied eintritt, welches der Isomeren in grösster Menge sich bildet.

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII. 2025.
[2]) „ „ „ „ „ XV.

Wallach nun schlug vor, die Oxyazoverbindungen als von den Phenolen abgeleitet zu betrachten und die zuerst eingeführte Azogruppe vor den Namen des jedesmaligen Phenoles, die in zweiter Stelle eingeführte Azogruppe aber hinter den Namen desselben zu setzen, eine Bezeichnung, die schon von Rich. Meyer in seinem letzt erschienenen Lehrbuch gebraucht worden war. Es würde also nach ihm der Körper

$$C_6H_5 — N = N — C_6H_3(OH)_2$$

Azobenzol-Resorcin,

der Körper

$$C_6H_5 — N = N — C_6H_2CH_3(OH)_2$$

Azobenzol-Orcin,

der diesem isomere

$$C_7H_7 — N = N — C_6H_3(OH)_2$$

Azotoluol-Resorcin

zu benennen sein.

Einer Verbindung von der Formel

$$C_6H_5 — N = N — C_6H_2(OH)_2 — N = N — C_6H_5$$

würde der Name

Azobenzol-Resorcin-Azobenzol,

einer andern von der Zusammensetzung

$$C_6H_5 — N — N — C_6H_2(OH)_2 — N = N — C_7H_7$$

der Name

Azobenzol-Resorcin-Azotoluol

zukommen, der mit letzterer isomeren

$$C_7H_7 — N = N — C_6H_2(OH)_2 — N — N — C_6H_5$$

würde der Name

Azotoluol-Resorcin-Azobenzol

beigelegt werden.

Ferner wird von ihm vorgeschlagen, generell die Azoverbindungen mit mehreren Azoresten zum Unterschiede von den gewöhnlichen Azoverbindungen als

Disazoverbindungen, Trisazoverbindungen u. s. w. zu bezeichnen; die durch Einführung von diazotirten Amidoazoverbindungen dagegen entstandenen Körper zum Unterschiede von den gewöhnlichen Azoderivaten „secundäre Azoverbindungen“ zu nennen.

Eine solche secundäre Azoverbindung wäre beispielsweise der aus diazotirtem Amidoazobenzol mit Resorcin entstandene Körper von der Formel

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_3(OH)_2.$$

Diese Nomenclatur war in der schon mehrfach angeführten Abhandlung consequent durchgeführt und hatte sich vollkommen bewährt.

Neuerdings brachte Heumann[1]) im Anschluss an jene Publikation Wallach's einen weiteren Beitrag zur Nomenclatur der Azoverbindungen, dem im allgemeinen Interesse die weiteste Beachtung gewünscht werden dürfte. Heumann dehnt die von Wallach generell gewählten Bezeichnungen Disazo-, Trisazoverbindungen in etwas weiterem Sinne auf alle diejenigen Körper ganz allgemein aus, welche mehrere Azogruppen im Molekül enthalten, und bildet die Namen in der Weise, dass er den die Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrest voranstellt, darauf die Bezeichnung Disazo- resp. Trisazo- und schliesslich die Namen der an die Azogruppen gebundenen weiteren Reste folgen lässt.

Der von Wallach: Azobenzol-Resorcin-Azobenzol genannte Körper

$$C_6H_2\begin{cases} N = N\,C_6H_5 \\ OH \\ OH \\ N \quad N\,C_6H_5 \end{cases}$$

würde nach Heumann: Resorcin-disazo-benzol heissen.

[1]) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. XV. 815.

Der mit diesem isomere, nach Wallach: Azo-Azobenzol-Resorcin benannte von der Formel

$$C_6H_5 - N=N - C_6H_4 - N=N - C_6H_3(OH)_2$$

würde nach dieser Nomenclatur den Namen

Benzol disazobenzol-Resorcin

erhalten, und seine Constitutionsformel würde in folgender Weise zu schreiben sein:

$$C_6H_4 \begin{cases} N=N - C_6H_5 \\ N=N - C_6H_3(OH)_2 \end{cases}$$

Es lässt sich nicht verkennen, dass diese Bezeichnungsweise, falls sie allgemeine Annahme erlangte, sehr viel zur Klärung der überaus verwickelten Nomenclatur der Azoverbindungen beitragen könnte. Trotzdem aber habe ich nach reiflicher Ueberlegung mich entschlossen, die von Wallach gewählte Bezeichnungsweise in der nachstehenden Abhandlung beizubehalten.

Massgebend dafür waren in erster Linie praktische Gründe, insofern die Wallach'schen Bezeichnungen, wie auch Heumann erwähnt, sich der bisher üblichen Nomenclatur eng anlehnen; ferner war im Verlaufe der angestellten Untersuchungen Gelegenheit geboten, die Wallach'schen Benennungen in der Praxis auf ihre Zweckmässigkeit zu prüfen, und da stellte es sich denn heraus, dass sie allen bis jetzt erkannten Verhältnissen in durchaus befriedigender Weise Rechnung tragen, dass dieselben aber ganz besonders geeignet sind, um die Bildungsweisen der betreffenden Azokörper direkt aus dem Namen zu ersehen. Dieser letztere Vorzug ist, meine ich, nicht zu unterschätzen und wird bei Anwendung der Heumann'schen Nomenclatur nicht erreicht. So liegt z. B. in dem Namen: Azoazobenzol-Resorcin, dass der betreffende Körper aus diazotirtem Amidoazobenzol und Resorcin gewonnen wird, dagegen lässt der

für diese Verbindung vorgeschlagene Name: Benzol disazobenzol-Resorcin die Bildungsweise dieses Körpers jedenfalls unklar.

Die vorstehenden Bemerkungen dürften zum Verständniss der im Nachfolgenden gebrauchten Namen genügen, und soll auf den Gegenstand, dessen endgültige Entscheidung doch erst der Zukunft wird angehören können, hier nicht weiter eingegangen werden.

II.

Experimenteller Theil.

Azobenzol-Resorcin-Azobenzol.
(Resorcin disazobenzol.)

$C_6H_5N=N-C_6H_3(OH)_2-N=NC_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial diente zunächst die α-Modifikation des Azobenzol-Resorcin. Dieselbe wurde nach dem von Typke[1]) angegebenen Verfahren dargestellt: Molekülare Mengen Diazobenzolchlorid und Resorcin wurden in wässerigen Lösungen zusammengegossen, und zwar wurde stets unter sehr guter Kühlung mittelst Eis die Diazoverbindung in dünnem Strahle in die Resorcinlösung eingetragen. Die Reaktion trat augenblicklich ein, es entstand ein rother Niederschlag, welcher nach 24 Stunden abfiltrirt wurde. Aus den erhaltenen Mutterlaugen krystallisirten nach weiterem Stehenbleiben noch zu wiederholten Malen nicht unbedeutende Mengen dieses Körpers aus. Um eine möglichst quantitative Ausbeute zu erzielen, stellte es sich schliesslich als praktisch heraus, den zusammengegossenen Lösungen, beziehungsweise den abfiltrirten Laugen, etwas Natriumacetat zuzufügen. Durch dieses schwach basische Reagens wird die etwa überschüssige freie

[1]) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. X. 1576.

Mineralsäure, welche bei Darstellung der Azokörper immer störend ist, fortgenommen, und die Bildung dieser Verbindungen erfolgt nach dieser kleinen Modifikation stets fast augenblicklich und quantitativ.

Der sorgfältig gewaschene und getrocknete rothe Niederschlag wurde nach Typke's Angaben, um das Azobenzol-Resorcin rein darzustellen, bezw. um die beiden, von ihm für isomer gehaltenen Modifikationen α und β von einander zu trennen, mit kaltem Alkohol extrahirt und der Ueberschuss des Lösungsmittels im Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erkalten wurde die filtrirte alkoholische Lösung mit Wasser gefällt und so das Azobenzol-Resorcin in Form kleiner mikroskopischer Nadeln erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus etwa 50procentigem Alkohol gelang es, dieselben schön ausgebildet und rein zu erhalten. Aus concentrirtem Alkohol waren gut ausgebildete Krystalle nicht zu erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 167 bis 168° gefunden.

Die von diesem Körper ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,2321 gr. Substanz ergaben: $CO_2 = 0{,}5725$
$H_2O = 0{,}1037.$

Stickstoffbestimmung nach Dumas 0,2041 gr. Substanz.

vol. N. = 21,5 Cbcm.
T. = + 5° C.
12,84 % N. B. = 757,5 mm.

Berechnet für: $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH)_2$	Gefunden:
C. 67,28	67.08
H. 4,67	4,96
N. 13,08	12.84

Eigenthümlicherweise wollte es nicht gelingen, den von Typke angegebenen Schmelzpunkt dieses Körpers von 161° C. zu erhalten, vielmehr zeigten sämmtliche Krystallisationen den schon angegebenen von 167 bis 168°, welcher mit den früheren Angaben von Beyer und Jäger übereinstimmt. Da es trotz der gut stimmenden Analyse nicht unmöglich erschien, dass diesem Körper geringe Verunreinigungen einer höher schmelzenden Verbindung anhafteten, so wurde eine Reinigung durch das Acetylprodukt versucht.

Ueberhaupt zeigte es sich, dass die Acetylverbindungen dieser Körper, soweit sie überhaupt darstellbar waren, zur näheren Charakterisirung derselben ausserordentlich geeignet sind, da sie sich zum Theil mit grosser Leichtigkeit bilden und meist sehr schön krystallisiren; ausserdem ist aus den rein dargestellten Acetylverbindungen durch Verseifen sehr leicht das Ausgangsmaterial wiederzugewinnen, wodurch eine Controle der Schmelzpunkte gegeben ist.

Acetylirtes Azobenzol-Resorcin.

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_3(O\,C_2H_3O)_2.$$

3,0 Azobenzol-Resorcin wurden mit 20 Cc. Essigsäure-Anhydrid etwa 2—3 Stunden an aufsteigendem Kühler gekocht; nach Verlauf dieser Zeit wurde das dünne, hellgelb aussehende Reaktionsgemisch unter Umrühren in viel kaltes Wasser eingegossen, worauf die neue Verbindung beinahe augenblicklich krystallinisch erstarrte. Es wurde nun abfiltrirt, die zurückbleibende gelbe krümmelige Masse wiederholt mit Wasser ausgewaschen und auf Thontellern abgesaugt. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alko-

hol wurden sehr schön ausgebildete, dunkelgelbe Nadeln erhalten, welche bei 102° constant schmolzen.

Die von diesem Körper ausgeführte Analyse zeigte, dass die Di-acetylverbindung desselben vorlag.

0,3000 gr. Substanz ergaben CO_2 = 0,7135 gr.
H_2O = 0.1305.

	Berechnet für	Gefunden
$C_6H_5 - N = N - C_6H_3(OC_2H_3O)_2$		
	C. 64,44	64,66
	H. 4.69	4,81

Ein Theil der Acetylverbindung wurde in Alkohol gelöst und mit wässrigem Kalihydrat versetzt. Die hellgelbe Farbe der Lösung verwandelte sich sofort in ein dunkles Orange. Nach einiger Zeit wurde mit H_2O verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wodurch das wiedergewonnene Azobenzol-Resorcin in schönen, rothen, krystallinischen Massen ausfiel. Nach gehörigem Aussüssen mit Wasser wurde es wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, behielt aber den angegebenen Schmelzpunkt von 167 bis 168° durchaus bei.

Nunmehr konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das Ausgangsmaterial ein reines war, und in diesem Zustande wurde es zur Darstellung des Azobenzol-Resorcin-Azobenzol verwendet.

1 Molekül Azobenzol-Resorcin α wurde in 4 Molekülen Aetzkali und einer entsprechenden Menge Wasser gelöst. Die Lösung des trockenen Pulvers in dem wässrigen Alkali ging stets sehr langsam vor sich, und es erwies sich schliesslich als vortheilhaft, bevor die Kaliflüssigkeit zugegeben wurde, das Azobenzol-Resorcin mit etwas Alkohol zu befeuchten. Unter diesen Ver-

hältnissen wurde in allen Fällen sehr leicht und rasch vollkommene Auflösung bewirkt.

Zu der so erhaltenen Lösung wurde unter Kühlung mittelst eingetragener Eisstücke ein ferneres Molekül Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren eingegossen. Die ursprünglich rothgelbe Farbe der Flüssigkeit ging sofort in ein dunkles Bordeaux-roth über. Um die Reaktion vollständig zu Ende gehen zu lassen, wurde das Gemisch 36 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbgrünes, irisirendes Häutchen gebildet; die Vermuthung, es sei dies das freie Phenol, welches aus seiner Kaliumverbindung durch die Kohlensäure der Luft ausgeschieden wurde, lag nahe. Um diese Frage zu entscheiden, wurde in einen kleinen Theil der filtrirten, klaren Lösung Kohlensäure eingeleitet. In der That bewirkten schon einige Blasen dieses Gases das Auftreten des gleichen Häutchens. Uebrigens wurde durch weiteres Einleiten von Kohlensäure der neue Körper quantitativ aus seiner alkalischen Lösung gefällt.

Nach Wallach's Angaben wurde zu der Gesammtmenge der alkalischen rothen Flüssigkeit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zugesetzt, wodurch sofort ein dicker, brauner, flockiger Niederschlag erzeugt wurde. Derselbe wurde abfiltrirt, durch Decanthiren bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, abgepresst und erst auf Thontellern, schliesslich bei 100° getrocknet.

In trockenem Zustande bildete derselbe amorphe, braunrothe Massen, die an der Oberfläche grüngelblichen Schimmer zeigten. Im Verlaufe der Untersuchung

wurden alle diejenigen Erfahrungen bestätigt gefunden, welche Wallach früher mit diesem Körper gemacht hatte: Er war in Alkohol ausserordentlich schwer löslich, besser dagegen löste er sich in Chloroform, namentlich beim Erwärmen.

Durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol wurde ein braunes Krystallmehl erhalten, welches trotz seines einheitlichen Aussehens sich als ein Gemisch mindestens zweier Körper erwies. Der eine derselben gab, wie Wallach seiner Zeit mitgetheilt hatte, mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe, der andere mit demselben Reagens eine indigblaue Färbung; ausserdem konnte durch Alkalien keine vollkommene Lösung erzielt werden. Es unterschieden sich ferner diese beiden Körper durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Chloroform. Der sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösende Körper α, war in kaltem Chloroform sehr schwer löslich, leichter dagegen in siedendem. Der andere, mit concentrirter Schwefelsäure eine indigblaue Färbung gebende Körper β war in kaltem Chloroform etwas leichter löslich. Auf Grund dieses Verhaltens gelang es denn schliesslich, nach Wallach's Angaben eine Trennung resp. Reindarstellung beider Körper durchzuführen. Das Gemisch wurde wiederholt mit kaltem Chloroform behandelt; in Lösung ging vorzugsweise der Körper β, während die Hauptmenge des Körpers α ungelöst zurückblieb, welcher durch wiederholtes Krystallisiren aus siedendem Chloroform in reinem Zustande erhalten wurde.

Der mit kaltem Chloroform in Lösung gegangene Körper β wurde durch mehrmaliges Auflösen in diesem Lösungsmittel und Fällen mit Alkohol schliesslich ebenfalls in reinem Zustande erhalten.

Immerhin aber war diese Methode der Trennung eine sehr zeitraubende und mit Verlusten verknüpfte. Geeigneter erwies sich die Trennung mittelst der Alkalisalze.

Die durch Eintragen von Diazobenzolchlorid in Azobenzol-Resorcin-Kalium erhaltene dunkelrothe Lösung sieht vollkommen klar aus, und beim Abfiltriren einer kleinen Menge bleibt anscheinend nichts Unlösliches zurück. Trotzdem aber sind darin zwei Körper enthalten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in alkalischem Wasser unterscheiden. Zur Trennung wurde die dunkelrothe alkalische Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat, in dem die bei weitem grösste Menge enthalten war, wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein hellbrauner, flockiger Niederschlag ausfiel. Nach dem Auswaschen, Absaugen und Austrocknen stellte derselbe eine braune, amorphe Masse dar, welche neben etwas unverbrauchtem Azobenzol-Resorcin der Hauptsache nach aus der α-Modifikation des Azobenzol-Resorcin-Azobenzol bestand. Zur Reindarstellung wurde der bei 100° getrocknete, hierauf gepulverte Niederschlag in siedendem Chloroform gelöst und durch Zusatz von Alkohol gefällt. Nach öfterer Wiederholung dieser Operation wurde das α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol in reinem Zustande und zwar in Form langer verfilzter, seidenglänzender Nadeln erhalten, welche im Anfange messingfarbig waren, beim Stehen an der Luft etwas dunkler, etwa wie blankes Kupfer wurden. Dieser Körper löst sich mit kirschrother Farbe in Kali- und Natronhydrat; in Ammoniak nur wenig. Durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure, fällt er aus seinen alkalischen Lösungen unverändert wieder aus. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt er eine blutrothe Fär-

bung. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Aether, kaltem Chloroform sehr schwierig, leicht löslich dagegen in siedendem Chloroform. Der Schmelzpunkt wurde bei 213—215° gefunden.

Elementar-Analysen.

I. 0,2352 g. Substanz ergaben			0,5891 CO_2	0,1606 C.
			0,0958 H_2O	= 0,1060 H.
II. 0,3000	„	„	0,7460 CO_2	= 0,2034 C.
			0,1280 H_2O	= 0,0142 H.
III. 0,2265	„	„	0,5630 CO_2	= 0,1535 C.
			0,0960 H_2O	= 0,0106 H.
IV. 0,2355	„	„	0,5835 CO_2	= 0,1591 C.
			0,0963 H_2O	= 0,0107 H.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas.

I. 0,2443 Substanz	Vol. N	= 36 Cc.
	T.	= + 11° C.
17,63 % N.	B.	= 763 Mm.
II. 0,2209 Substanz	Vol. N.	= 34 Cc.
	T.	= + 20° C.
17,70 % N.	B.	= 764 Mm.

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für:	Gefunden:			
$(C_6H_5 - N = N)_2 C_6 H_2 (OH)_2$	I.	II.	III.	IV.
C. 67,93	68,28	67,8	67,77	67,56
H. 4,40	4,5	4,74	4,68	4,54
N. 17,61	17,63	17,70	—	—

Zur besseren Characterisirung dieses Körpers wurde dessen Acetylverbindung herzustellen versucht, wie ich mich überhaupt bemüht habe, grade durch Darstellung dieser Verbindungen auch bei den im Folgenden zu beschreibenden Körpern neues Material zu ihrer genauen Characterisirung herbeizuschaffen.

Acetylirtes α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol
$(C_6H_5 — N = N)_2 C_6 H_2 (O C_2 H_3 O)_2$.

3 Gramm des α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol wurden mit 20 cbc. Essigsäure anhydrid am Rückflusskühler so lange gekocht, bis eine kleine Probe in verdünntem Alkali sich nicht mehr löste. Im Allgemeinen war die Reaktion in 2—3 Stunden beendet. Das hellbraun aussehende Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, worauf sich das entstandene Acetylprodukt in Form einer braunen Schmiere ausschied. Letztere erstarrte allmählich, wurde hierauf gewaschen und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heissem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Es wurden hellbraune, glänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 183 bis 184° lag. Die davon ausgeführte Analyse zeigte, dass die Di-acetylverbindung von der oben angeführten Formel vorlag.

0,1065 gr. Substanz ergaben 0,2570 CO_2 = 0,07009 C.
0,0480 H_2O = 0,00533 H.

Berechnet für: $(C_6H_5 — N = N)_2 C_6 H_2 (O C_2 H_3 O)_2$	Gefunden:
C. 65,67	65,81
H. 4,48	5,00

Aus dieser Acetylverbindung konnte durch Erwärmen mit wässrigem Kali der Ausgangs-Körper vom erst angegebenen Schmelzpunkt wiedergewonnen werden.

β-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol.

Der beim Filtriren des ursprünglich erhaltenen Reaktionsgemisches auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag wurde unter Zusatz von etwas Kalihydrat in Alkohol gelöst, die erhaltene Lösung filtrirt und mit

Wasser versetzt. Die dem Niederschlage noch anhaftenden geringen Mengen des α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol blieben auf diese Weise in Lösung, während beinahe die Gesammtmenge der β-Modifikation durch den Zusatz des Wassers ausfiel. Nach dem Abfiltriren wurde der Niederschlag in saurem Wasser vertheilt; er schied sich bei dieser Operation sofort flockenartig ab, während er mit alkalischem Wasser stets emulsionsähnliche Flüssigkeiten gab. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde er mehrere Male aus Alkohol und Chloroform umkrystallisirt und so in Form eines braunen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Pulvers erhalten. Dasselbe löste sich in Alkohol sehr schwierig, leicht dagegen in Chloroform auf. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es eine indigblaue Färbung. In wässrigen Alkalien war dieser Körper unlöslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 220° gefunden.

Elementar-Analysen.

I. 0,1790 gr. Substanz ergaben 0,4435 CO_2 = 0,1209 C.
0,0805 H_2O = 0,0089 H.
II. 0,2520 „ „ „ 0,6265 CO_2 = 0,1708 C.
0,1055 H_2O = 0,0117 H.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,2775 gr. Substanz
Vol. N. = 41,5 Cc.
T. = + 11° C.
18,03 % N. B. = 773 Mm.

Berechnet für: $(C_6H_5-N=N)_2C_6H_2(OH)_2$		Gefunden: I.	II.
C.	67,93	67,54	67,77
H.	4,40	4,90	4,64
N.	17,61	18,03	—

Auffallend ist es, dass trotz der Unlöslichkeit dieses Körpers in Alkohol oder wässrigen Alkalien alkoholisches Kali denselben sehr leicht und zwar mit olivenbrauner Farbe löst. Auf Zusatz einiger Tropfen Säure fällt derselbe dann aus seiner alkoholischen Lösung wieder aus, ebenso wird er aus derselben schon auf Zusatz von Wasser abgeschieden. Dieses Verhalten führte zu der Vermuthung, es bilde dieser Körper Alkalisalze, welche in Wasser zwar unlöslich, in Alkohol dagegen löslich seien. Um diese Frage zu entscheiden, wurde ein kleiner Theil dieser bei 220° constant schmelzenden Verbindung in alkoholischem Kali gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Der entstandene braune Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet. Aeusserlich betrachtet hatte er keine Veränderung erlitten, indessen zeigte es sich, dass dieser Körper nun nicht mehr in glatter Weise schmolz, sondern zwischen 240—250° unter Verkohlung sich zersetzte. Als derselbe jedoch zur Controle angesäuert wurde, zeigte er nach dem Auswaschen und Trocknen wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt von 220°. Es kann demnach kaum einem Zweifel unterliegen, dass die bei der nochmaligen Paarung von Azobenzol-Resorcin mit Diazobenzolchlorid entstehenden, in Wasser unlöslichen Produkte die Kalisalze der betreffenden Verbindungen sind. Leider gelang es nicht, diese Salze in reinem Zustande darzustellen, da sie schon durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft zersetzt werden. Ebenso wollte es nicht glücken, eine krystallisirende Acetylverbindung zu erhalten, obschon augenscheinlich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Veränderung dieser Körper vor sich ging.

Durch die ausgeführten Analysen wurde ein Unter-

schied in der Zusammensetzung jener beiden durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Azobenzol-Resorcin erhaltenen Körper nicht gefunden, vielmehr müssen dieselben nach der ausgeführten Untersuchung für zwei, jedenfalls interessante isomere Verbindungen gehalten werden. Indessen macht das so sehr verschiedene Verhalten dieser beiden Körper gegen die angewendeten Reagentien, namentlich aber die verschiedenartige Färbung ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure es sehr zweifelhaft, ob sich dieselben lediglich durch die relative Stellung der enthaltenden Azogruppen zu den Hydroxylgruppen unterscheiden. Vielleicht verlief die Reaktion zum Theil in anderer Weise. Es konnte z. B. der neu eintretende Azorest nur zum Theil in den Resorcinrest eintreten[1]) und so Veranlassung zur Bildung des Körpers $C_6H_5 - N = N - C_6H_2(OH)_2 - N = N - C_6H_5$ geben, zum Theil aber konnte der neu hinzutretende Azorest ein Wasserstoffatom des schon vorhandenen Azobenzolrestes substituiren. In diesem Falle würde ein Körper entstehen, dessen Constitution durch nachstehende Formel ausgedrückt werden würde:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_3(OH)_2$$

Diese Verbindung liesse sich voraussichtlich erhalten aus Resorcin und diazotirtem Amidoazobenzol, müsste in der That dem Azobenzol-Resorcin-Azobenzol isomer sein, und es wäre recht gut erklärlich, wenn eine Substanz dieser Structur ein von dem vorigen Körper sehr verschiedenes Verhalten zeigte.

Theoretisch indessen liess sich diese Frage nicht entscheiden; vielmehr konnte nur eine Vergleichung der bei der angeführten Reaktion erhaltenen Produkte ausschlaggebend sein. — Es wurde daher die Darstellung

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. XV. 25.

jenes dem Azobenzol-Resorcin-Azobenzol isomeren Körpers aus Diazoazobenzol und Resorcin versucht, umsomehr als Wallach diese Frage bei seinen diesbezüglichen Versuchen noch völlig offen gelassen hatte. — Ehe ich diesen Punkt in Angriff nahm, musste ich meine Aufmerksamkeit aber noch auf etwas Anderes lenken. —

Typke hatte nämlich, wie oben bemerkt, angegeben, dass das Azobenzol-Resorcin in zwei Modifikationen existirt. Es war denkbar, dass die von ihm β genannte Modifikation bei Paarung mit Diazobenzol eine neue Diazoverbindung, vielleicht die von mir mit β bezeichnete, liefere.

Es wurde daher von mir bei der Darstellung des Azobenzol-Resorcin nach Typke's Angaben ganz besonders auf die Bildung und Gewinnung jenes isomeren β-Resorcin-Azobenzol geachtet. In der That wurde auch eine geringe Menge eines in kaltem Alkohol schwer löslichen Körpers erhalten. Indessen zeigte derselbe doch von dem von Typke beschriebenen sehr verschiedene Eigenschaften. In reinem Zustande stellte derselbe ein schwefelgelbes Krystallpulver dar, welches in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich war, desgleichen in Chloroform, Aether, Benzol und den sonstigen Lösungsmitteln. In siedendem Alkohol war er etwas, aber immer noch sehr schwer löslich und krystallisirte daraus in schönen, schiefen Vierecken. In Natronlauge, ebenso in Schwefelsäure löste er sich mit gelbrother Farbe. Einen charakterisirten Schmelzpunkt zeigte dieser Körper nicht, oberhalb 210° zersetzte er sich langsam unter allmählicher Schwärzung, bei etwa 225° war die Zersetzung beendet. Diese Verbindung kann mit der von Typke beschriebenen keinesfalls identisch

sein, sie weicht in allen ihren Eigenschaften sehr stark von der letzteren ab, und ihre Entstehung ist wohl einer geringen Verunreinigung des angewendeten Resorcins zuzuschreiben. Auf eine eingehendere Untersuchung wurde verzichtet, da dies ausserhalb des Bereichs dieser Arbeit lag.

Dagegen gewinnt die Vermuthung sehr an Wahrscheinlichkeit, dass der von Typke beschriebene Körper die α-Modifikation des Azobenzol-Resorcin-Azobenzol war, wenn man die Eigenschaften der beiden in Frage kommenden Körper vergleicht. Beide Verbindungen sind in Alkali löslich, desgleichen in siedendem Alkohol; so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol. Der Schmelzpunkt wird von Typke bei 215° angegeben (Azobenzol-Resorcin-Azobenzol 214—215°).

Dass übrigens diese Verbindung bei der Darstellung des Azobenzol-Resorcin sich bilden kann, ist leicht verständlich, und zwar wird dies besonders dann eintreten, wenn Diazobenzol im Ueberschuss vorhanden ist und wenn die Resorcinlösung zu der Diazoflüssigkeit gegossen wird. Erklärt wird die Annahme Typke's ausserdem noch dadurch, dass von ihm nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung eines Gemenges beider Körper, welche im Kohlenstoffgehalt nur um 0,65 % abweichen, ausgeführt wurde. Vielleicht würde eine Stickstoffbestimmung besseren Anhalt gegeben haben, da die beiden Körper im Stickstoffgehalt um 4,53 % differiren. Nachdem somit die Existenz einer isomeren Modifikation des Resorcin-Azobenzol als nicht zutreffend bezeichnet werden darf, wende ich mich zum andern Theil meiner Aufgabe, dem genauen Vergleich der aus dem Resorcin-Azobenzol einerseits und der aus dem Amidoazobenzol andrerseits darstellbaren Dis-azoverbindungen.

Azo-Azobenzol-Resorcin.

(Benzol-dis-azo-benzol-Resorcin)

$C_6H_5 — N = N — C_6H_4 — N = N — C_6H_3(OH)_2$.

Die Bildung dieses Körpers liess sich durch Einwirkung von diazotirtem Amidoazobenzol auf Resorcin erzielen. Indessen waren bei dieser Reaktion mannigfache Schwierigkeiten zu überwinden. Es ist nicht ganz einfach, das Amidoazobenzol in die zugehörige Diazoverbindung zu verwandeln; in wässriger Flüssigkeit steht dem der Umstand entgegen, dass die Salze des Amidoazobenzols durch Wasser sehr leicht zersetzt werden. Nach einigen Vorversuchen wurde deshalb nachstehender Weg eingeschlagen.

1 Molekül reines Amidoazobenzol und 1 Molekül Resorcin wurden in etwa 80procentigem Alkohol gelöst, ein Ueberschuss von Essigsäure zugesetzt und nun eine wässrige Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit unter sehr guter Kühlung allmählich eingegossen. Die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung ging bald in eine lebhaft rothe über. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein voluminöser, braunrother Niederschlag gebildet. Derselbe bestand, wie sich sehr bald zeigte, aus zwei Körpern, welche sich durch ihr Verhalten gegen Alkohol, Chloroform, Alkalien und Schwefelsäure unterschieden. Um dieselben zu trennen, wurde der Niederschlag zunächst abfiltrirt und zu wiederholten Malen mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, bis sich nichts mehr löste, und der Rückstand mit wässrigem Kali oder Natron keine Färbung, mit concentrirter Schwefelsäure aber eine rein kornblumenblaue Lösung gab. Das alkoholische Filtrat wurde eingeengt und der darin enthaltene Körper:

Azo-azobenzol-Resorcin *α* durch Zusatz von Wasser in Form eines schön rothen, krystallinischen Niederschlages ausgefällt. Da es sich jedoch bald erwies, dass demselben noch eine Verunreinigung, in einem schmierigen Harz bestehend, anhaftete, indem er mit Kali oder Natronlauge eine nur unvollständige Lösung gab, so wurde er in wässriger Kalilauge gelöst, filtrirt und aus der alkalischen Lösung der Körper *α* durch Essigsäure abgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen wurde er noch zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so im Zustande der Reinheit als rothes Krystallpulver erhalten, das unter dem Mikroskop sechseckige Tafeln erkennen liess. In Alkohol ist diese Verbindung leicht löslich, besonders beim Erwärmen. Ebenso löst sie sich leicht in Essigäther, Chloroform; mit wässrigem Kali oder Natronhydrat gibt sie eine rothviolette Lösung, mit concentr. Schwefelsäure eine überaus prächtige, leuchtende carminrothe Färbung, welche stundenlang beständig ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 183—184°.

Elementar-Analysen.

I. 0,2125 gr. Subst. ergaben 0,5255 CO_2 = 0,14331 C.
0,0976 H_2O = 0,01084 H.

II. 0,3135 „ „ „ 0,7760 CO_2 = 0,21163 C.
0,1320 H_2O = 0,01466 H.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

I. 0,2720 Subst.

Vol. N. = 40 Cc.
T. = + 12° C.
17,30 % N. B. = 753 Mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—C_6H_3(OH)_2$	I.	II.
C. 67,93	67,44	67,50
H. 4,40	5,1	4,67
N. 17,61	17,3	—

Es wurde der Versuch gemacht, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrit eine Acetylverbindung darzustellen, dabei trat unzweifelhaft auch Bildung derselben ein; es gelang jedoch nicht, diese in reinem Zustande zu erhalten, weshalb schliesslich davon Abstand genommen werden musste.

β-Azo-Azobenzol-Resorcin.

Der beim Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Alkohol erhaltene Rückstand enthielt den Körper β; er unterschied sich von dem eben als α beschriebenen durch seine absolute Unlöslichkeit in allen zu Gebote stehenden Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Petroläther, Benzol. Es musste daher darauf verzichtet werden, ihn in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Um ihn möglichst rein darzustellen, wurde er mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln so lange mit Alkohol extrahirt, bis er nichts Lösliches mehr abgab. Nach dem Trocknen stellte er ein rothbraunes, krystallinisch aussehendes Pulver dar, das beim Reiben Metallglanz annahm. In allen angegebenen Lösungsmitteln war dasselbe unlöslich, desgleichen in wässrigen Alkalilösungen; in alkoholischem Kali dagegen löste es sich mit schön violettblauer Färbung; die Lösung in concentr. Schwefelsäure hatte eine rein kornblumenblaue Farbe, welche sehr lange Zeit beständig war. Der Schmelzpunkt lag bei 215°.

Elementar-Analysen.

I. 0,3108 gr. Subst. ergaben 0,7775 CO_2 = 0,212 C.
0,1230 H_2O = 0,1370 H.
II. 0,1678 „ „ „ 0,4163 CO_2 = 0,1135 C.
0,0690 H_2O = 0,00766 H.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,3235 Subst.
Vol. N. = 46,6 Cc.
T. = + 10° C.
17,60 % N. B. = 773 Mm.

II. 0,3082 Subst.
Vol. N. = 46 Cc.
T. = + 15° C.
17,78 % N. B. = 773 Mm.

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für: $C_6H_5N=N-C_6H_4N=NC_6H_3(OH)_2$		Gefunden: I.	II.
C.	67,93	68,21	67,64
H.	4,40	4,44	4,56
N.	17,61	17,60	17,78

Trotz vieler daraufhin angewendeter Mühe war es auch bei diesem Körper nicht möglich, eine krystallisirende Acetylverbindung zu erhalten; dass derselbe jedoch noch Hydroxylgruppen enthält, lässt sich aus seinem Verhalten gegen alkoholisches Kali wohl schliessen.

Um die Entscheidung der aufgeworfenen Frage zu erleichtern, ob einer der beiden durch Einwirkung von Diazobenzol auf Azobenzol-Resorcin erhaltenen Körper identisch sei mit einem der aus Diazoazobenzol und Resorcin dargestellten, werden in nachstehenden Tabellen die bezüglichen Körper nebst ihren Eigenschaften nebeneinander gestellt.

Vergleichungs-Tabelle des α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol und α-Azoazobenzol-Resorcin.

Verhalten gegen	α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol	α-Azoazobenzol-Resorcin
Schmelzpunkt	213°—215° C.	183°—184° C.
Aussehen	Lange, braune, verfilzte Nadeln	Rothbraune, sechseckige Tafeln
Alkohol	Sehr schwer löslich	Zieml. leicht löslich
Chloroform	Schwer löslich	Leicht löslich
Wässrig. Natron od. Kalihydrat	Gibt bordeaux-rothe Lösung	Gibt rothviolette Lösung
Conc. Schwefelsäure	Gibt eine blutrothe Färbung, diese verschwindet aber nach kurzer Zeit	Gibt eine leuchtende, carmoisinrothe Färbung, welche stundenlang beständig ist.

Vergleichungs-Tabelle des β-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol und des β-Azoazobenzol-Resorcin.

Verhalten gegen	β-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol	β-Azoazobenzol-Resorcin
Schmelzpunkt	220°	215°
Alkohol	Schwer löslich	Unlöslich
Aether	Schwer löslich	Unlöslich
Chloroform	Leicht löslich	Unlöslich
Wässriges Kali- o. Natronhydrat	Unlöslich	Unlöslich
Alkoholisches Kali	Gibt olivenbraune Lösung	Gibt blauviolette Lösung
Conc. Schwefelsäure	Gibt rein indigblaue Färbung, die nach kurzer Zeit umschlägt	Gibt sehr leuchtende, kornblumenblaue Färbung, die sehr lange beständig ist.

Unterwirft man an der Hand dieser Tabellen die durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Azobenzol-Resorcin erhaltenen Körper einem Vergleich mit den aus Diazoazobenzol und Resorcin entstandenen, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass keiner der erhaltenen vier Körper mit einem derselben identisch ist.

Die beiden mit α bezeichneten, in Alkalien löslichen Modifikationen unterscheiden sich von einander hinlänglich durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln z. B. Alkohol und Chloroform; ferner durch die verschiedenen Farbnüancen, welche sie mit conc. Schwefelsäure geben, und die Zeitdauer, während welcher jene Färbungen beständig sind.

Ebenso zeigen auch die in Alkalien unlöslichen, als β-Modifikationen bezeichneten Körper ein von einander recht abweichendes Verhalten. Der äussere Habitus allerdings ist ein sehr ähnlicher; auch die Schmelzpunkte liegen einander sehr nahe (215° bezw. 220°), indessen beweist doch die absolute Unlöslichkeit des β-Azoazobenzol-Resorcin in Alkohol und Chloroform, ferner die durchaus andere Färbung, welche dasselbe mit conc. Schwefelsäure gibt und das Verhalten gegen alkoholisches Kali, dass zwischen jenen beiden Körpern grosse Verschiedenheiten existiren.

Es muss daher als feststehend betrachtet werden, dass durch Einwirkung von Diazobenzol auf Azobenzol-Resorcin einerseits und Diazoazobenzol auf Resorcin andrerseits verschiedene Produkte entstehen. Ferner lässt sich nach diesen Untersuchungen schliessen, dass überhaupt unter gewöhnlichen Bedingungen aus Diazoverbindungen und Oxyazoverbindungen wohl Disazo-

verbindungen, nicht aber secundäre Azoverbindungen entstehen. Unaufgeklärt bleibt es dagegen, welcher Unterschied zwischen den erhaltenen α- und β-Modifikationen existirt.

Para-Azotoluol-Resorcin-Azobenzol.

Resorcin-disazo-toluol-Benzol.

$C_6H_4(CH_3)N - NC_6H_2(OH)_2 - N = N - C_6H_5$

Zur Darstellung dieser Verbindung diente als Ausgangsmaterial das Para-Azotoluol-Resorcin. Dieser Körper wurde nach Wallach's Angaben[1]) durch Zusammenbringen von Resorcin und Para-Diazotoluolchlorid erhalten.

1 Molekül Resorcin und 1 Molekül Para-Diazotoluolchlorid wurden in wässrigen Lösungen vereinigt und der Eintritt der Reaktion durch Zusatz von Natriumacetat beschleunigt. Es entstand ein feurigrother Niederschlag, welcher nach 24 Stunden abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde. Das trockne Pulver wurde in kaltem Alkohol gelöst und die filtrirte, eingeengte Lösung mit Wasser gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bezw. Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wurde das Para-Azotolul-Resorcin in Form kleiner feurigrother Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 187° lag. In Natronlauge, ebenso in conc. Schwefelsäure lösten sich dieselben mit orangerother Farbe. Zur besseren Charakterisirung dieser Verbindung wurde deren Acetylverbindung hergestellt, und aus dieser dann durch Verseifen das Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Ges. XV. 26.

Acetylirtes Para-Azotoluol-Resorcin.

3,0 gr. Para-Azotoluol-Resorcin wurden mit 20 Cc Essigsäure Anhydrit etwa 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die hellgelbe Flüssigkeit in Wasser gegossen, worauf sie sehr bald krystallinisch erstarrte. Nachdem die Krystallmassen durch häufiges Waschen und Absaugen von der Essigsäure befreit worden waren, wurden sie aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Im Zustande der Reinheit stellten sie wohlausgebildete, gelbe Krystallnadeln dar, welche bei 95° constant schmolzen. Eine ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte, dass die Di-acetylverbindung vorlag.

0,1915 gr. Subst. ergaben: 0,4625 CO_2 = 0,1260 C.
0,091 H_2O = 0,01011 H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 - N = N - C_6H_3(OC_2H_3O)_2$	
C. 65,38	65.70
H. 5,12	5,27

Ein Theil dieses Acetylproduktes wurde unter Zusatz von Kalihydrat in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und aus dem Filtrat der Ausgangskörper mit Säure ausgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen wurde er einige Male aus verdünntem Alkohol krystallisirt und zeigte nun den Schmelzpunkt 183—184°, welcher auch nach wiederholtem Umkrystallisiren konstant blieb. Es scheint also in diesem Falle durch das Acetylprodukt eine Reinigung der Verbindung bewirkt zu werden, welche eine Schmelzpunktserniedrigung zur Folge hat.

In eine wässrige Lösung von 1 Molekül Para-azotoluol-Resorcin und 4 Molekülen Kalihydrat wurde 1

Molekül Diazobenzolchlorid in dünnem Strahle unter guter Kühlung eingegossen. Die vorher orangegelbe Flüssigkeit färbte sich sofort tief kirschroth. Um die Reaktion vollständig zu Ende gehen zu lassen, wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde filtrirt. Die Hauptmenge passirte gelöst das Filter, nur ein geringer Theil blieb auf demselben als schmierige, dunkle Masse zurück.

Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure wurde ein hellbrauner, flockiger Niederschlag erhalten, welcher bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und sodann getrocknet wurde. — Das trockene Pulver war schwer löslich in kaltem und in siedendem Alkohol sowie in den andern üblichen Lösungsmitteln. Am geeignetsten erwies sich schliesslich das Chloroform zum Lösen, namentlich in erwärmtem Zustande. Indessen zeigte es sich bald, dass dieses sonst recht homogen aussehende Produkt kein einheitlicher Körper war, vielmehr aus zwei Verbindungen bestand, welche in verschiedenen Mengenverhältnissen gebildet waren und sich durch ihre etwas modificirte Löslichkeit in Chloroform von einander unterschieden. Beim Ausziehen mit erwärmtem Chloroform ging zuerst in Lösung der Körper Paraazotoluol-Resorcin-Azobenzol *α*. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform wurde er in reinem Zustande und zwar als ein verfilztes Gewebe langer, nadelartiger Krystalle von bräunlicher Goldfarbe erhalten. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 195 -196° C. gefunden. Um die Reinheit der Verbindung zu kontroliren wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrit am Rückflusskühler die Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe bestand aus hellgelben, seidenglänzenden Nadeln, welche nach mehr-

maligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 175—176° schmolzen.

Durch Zerlegung dieser Acetylverbindung mittelst Kalihydrat in alkoholischer Lösung und Fällen mit Säure wurde der ursprüngliche Körper wiedererhalten. Derselbe zeigte wiederum den Schmelzpunkt 195—196° und änderte denselben trotz öfterem Umkrystallisiren nicht mehr. Man darf also annehmen, dass die Verbindung rein war. Diese α-Modifikation des Paraazotoluol-Resorcin-Azobenzol war wie schon bemerkt in Alkohol sowie den andern üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, dagegen leicht löslich in Chloroform. In Natronlauge löste sie sich mit kirschrother, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe auf. Sie wurde nur in geringer Menge gebildet.

Die Hauptmenge des in Alkalien löslichen Niederschlages bestand aus einem zweiten Körper, der als α'-Azotoluol-Resorcin-Azobenzol bezeichnet werden soll. Derselbe war etwas schwieriger in Chloroform löslich, als der eben als α-Modifikation beschriebene und wurde erhalten, als das trockene Pulver in grösseren Mengen siedenden Chloroforms gelöst worden war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wurde dieser Körper in Form eines verfilzten Gewebes spiessiger Nadeln von mussiv-goldartigem Aussehen erhalten. Die Farbe dieser Verbindung war etwas heller, als die der α-Modifikation.

Diese α'-Modifikation löste sich ebenso wie der genannte α-Körper in Natron- oder Kalihydrat mit kirschrother, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Der Schmelzpunkt wurde nach oft wiederholtem Umkrystallisiren bei 241° gefunden.

Elementar-Analysen
des bei 241° schmelzenden Körpers.

0,2190 gr. Substanz ergaben: 0,5512 CO_2 = 0,15032 C.
0,1050 H_2O = 0,01166 C.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

I. 0,308 gr. Substanz
Vol. N. = 46 Cc.
T. = + 20° C.
17,08 % N. B. = 760 Mm.

II. 0,1105 gr. Substanz
Vol. N. = 16 Cc.
T. = + 18° C.
16,90 % N. B. = 768 Mm.

Berechnet für: $C_6H_5-N=N$ \ $C_7H_7-N=N$ / $C_6H_2(OH)_2$		Gefunden: I.	II.
C.	68,67	68,63	—
H.	4,82	5,32	—
N.	16,87	17,08	16,90

Es wurde für nicht unwichtig gehalten, auch aus diesem Körper die zugehörige Acetylverbindung darzustellen, um sie mit derjenigen der α-Modifikation zu vergleichen, und, nachdem der Ausgangskörper durch Verseifen wiedergewonnen war, den Schmelzpunkt desselben zu kontroliren.

Acetylirtes α'-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol.

3,0 gr. α'-Azotoluol-Resorcin-Azobenzol wurde mit 20 cbcm. Essigsäure anhydrid 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen. Sie erstarrte in kurzer Zeit zu einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wurde abfiltrirt, bis zum Verschwinden der

sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und sodann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wurden hellgelbe Krystallnadeln von seidenglänzendem Schimmer erhalten. Dieselben schmolzen konstant bei 195—196°. Die ausgeführte Analyse zeigte, dass das Di-acetylprodukt vorlag.

0,2408 gr. Substanz ergaben: $CO_2 = 0{,}5860$ C.
$H_2O = 0{,}0123$ H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 - N = N \diagdown C_6H_2(OC_2H_3O)$ $C_6H_5 - N = N \diagup$	
C. 66,34	66.32
H. 4,80	5,10

Ein Theil dieses Acetylproduktes wurde nun in alkoholischer Lösung mit Aetzkali behandelt, die entstandene kirschrothe Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, und aus dem Filtrat der Ausgangskörper mit Säure ausgefällt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte er wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 241°.

β-Para-Azotoluol-Resorcin-Azobenzol.

Die beim Filtriren der Gesammtflüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene braune, schmierige Masse wurde, um etwaige Kalisalze zu zersetzen, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich beim Zusatz der Säure aus der erst emulsionsartigen Flüssigkeit sofort dicke, braune Flocken ab. Dieselben wurden gewaschen und getrocknet. In diesem Zustande löste sich das erhaltene braune Pulver in conc. Schwefelsäure mit rein rother Farbe auf. In Alkohol war es ziemlich unlöslich, leicht dagegen löslich in Chloroform,

namentlich beim Erwärmen. Als dieser Körper nun, um ihn in krystallisirten Zustand zu bringen, am Rückflusskühler mit Chloroform erhitzt wurde, trat eine merkwürdige Veränderung desselben ein, ohne dass dabei irgend eine auffällige Erscheinung zu konstatiren war. Nach dem Erhitzen mit Chloroform nämlich löste sich derselbe in conc. Schwefelsäure nicht mehr mit rother, sondern mit indigblauer Farbe. Durch mehrfaches Lösen in heissem Chloroform und langsames Krystallisirenlassen wurde ein schwarzes Krystallpulver mit cantharidenartigem Glanze erhalten, welches aus schiefen, viereckigen Platten bestand. Dieser Körper war in Alkohol, Aether, ebenso in Natron- oder Kalilauge unlöslich, leicht löslich dagegen in Chloroform. Mit conc. Schwefelsäure gab er eine rein indigblaue Färbung.

Der übrigens sehr schwierig zu bestimmende Schmelzpunkt lag bei 204—206°.

Elementar-Analyse.

0,1944 gr. Substanz ergaben 0,4853 CO_2 0,13352 C.
0,0785 H_2O = 0,00872 H.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,2660 gr. Substanz

Vol. N. 38 Cc.
T. = + 18° C.
16,52 % N. B. = 761 Mm.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_7H_7-N=N$ / $C_6H_6-N=N$	$C_6H_2(OH)_2$	
C.	68,67	68,08
H.	4,82	4,49
N.	16,87	16,52

Eine charakterisirte Acetylverbindung dieses Körpers konnte nicht erhalten werden.

Zur Entscheidung der von Wallach aufgeworfenen Frage, ob es gleichgültig sei, in welcher Reihenfolge verschiedene Azoreste in ein mehratomiges Phenol z. B. das Resorcin eingeführt werden, war es nothwendig, die correspondirenden Verbindungen durch Einwirkung von Diazotoluolchlorid auf Azobenzol-Resorcin darzustellen und ihre Eigenschaften mit denjenigen der eben beschriebenen zu vergleichen.

Azobenzol-Resorcin-Azoparatoluol.

Resorcin-disazo-benzol-toluol

$C_6H_5 — N = N — C_6H_2(OH)_2 — N = N — C_6H_4(CH_3)$.

1 Molekül Azobenzol-Resorcin wurde in 4 Molekülen Kalihydrat und der entsprechenden Menge Wasser gelöst und in diese Lösung 1 Molekül Para Diazo Toluolchlorid unter guter Kühlung eingegossen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort tief kirschroth. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt. Auch hierbei wurde die Bildung eines in Kali unlöslichen Produktes beobachtet, welches als braune, schmierige Masse auf dem Filter zurückblieb. Das dunkelrothe Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und der in Form gelbrother Flocken sich abscheidende Niederschlag gesammelt, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene braune Pulver war beinahe unlöslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Chloroform. Auch hier liessen sich aus dem alkalilöslichen Theile des Reaktionsproduktes zwei Körper isoliren, welche sich, wie die vorherigen, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform unterschieden. Die ersten Chloroform-Auszüge enthielten vorzugsweise den Körper α, welcher durch mehrfaches Krystallisiren aus Chloroform und Alkohol in Form verfilzter, spiessiger Nadeln von dunkler Goldfarbe erhalten wurde. In Alkohol und Aether waren dieselben nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Chloroform. In

Natronlauge lösten sie sich mit kirschrother, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Der Schmelzpunkt wurde bei 195—196° gefunden. Diese Modifikation bildete die Hauptmenge des Reaktionsproduktes.

Elementar-Analyse.

0.2410 gr. Substanz ergaben 0,6063 CO_2 = 0,1653 C.
0,1150 H_2O = 0,0127 H.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,2391 Substanz
Vol. N = 35,5 Cc.
T. = + 20° C.
16,94 % N. B. = 760 Mm.

Berechnet für:		Gefunden:
C_6H_5-N N		
C_7H_7-N N	$C_6H_2(OH)_2$	
C.	68,67	68,58
H.	4,82	5,21
N.	16,87	16.94

Acetylirtes α-Azobenzol-Resorcin-Paraazotoluol.

3 gr. α-Azobenzol-Resorcin-Azoparatoluol wurden am Rückflusskühler mit 20 Cc. Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden lang gekocht und die entstandene hellgelbe Flüssigkeit in Wasser gegossen, worauf sie sehr bald erstarrte. Die krümelige Masse wurde mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirte und hierauf aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Es wurden so seidenglänzende, hellgelbe, lange Nadeln erhalten, welche bei 175—176° konstant schmolzen.

Elementar-Analyse.

0,1976 gr. Substanz ergaben 0,4800 CO_2 = 0,1309 C.
0,0945 H_2O = 0,1005 H.

	Berechnet für	Gefunden
$C_6H_5 - N = N$ / $C_7H_7 - N = N$ > $C_6H_2(OC_2H_3O)_2$		
	C. 64,34	66,24
	H. 4.80	5,30

Ein Theil dieses Acetylproduktes wurde in alkoholischem Kali gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtrirt. Aus dem kirschrothen Filtrat wurde durch Zusatz von Säuren der ursprüngliche Körper in Form gelber Flocken wiedergewonnen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 195 196°.

α'-Azobenzol-Resorcin-Paraazotoluol.

Dieser Körper bildete den in Chloroform schwerer löslichen Antheil des erhaltenen Niederschlages, war jedoch nur in geringer Menge gebildet. Durch häufigeres Krystallisiren aus Chloroform wurde er in Form heller, goldfarbiger, verfilzter Nadeln erhalten, welche bei 241° schmolzen. Dieser Körper war in Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter in Chloroform; mit Natron- oder Kalilauge gab er eine kirschrothe Lösung, mit conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung.

Zur Controle des Schmelzpunktes wurde die Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylprodukt umgewandelt; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde dasselbe in Form hellgelber, seidenglänzender Krystalle erhalten, welche bei 195—196° schmolzen. Der aus dieser Verbindung durch Verseifen mit Kali und nachheriges Ausfällen mit Säure wiedererhaltene Ausgangskörper zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren wiederum den ursprünglichen Schmelzpunkt 241°.

β-Azobenzol-Resorcin-Paraazotoluol.

Der beim Filtriren der Gesammtflüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene schmierige Rückstand enthielt die β-Modifikation des Azobenzol-Resorcin-Paraazotoluol. Derselbe wurde, um etwaige Kalisalze zu zersetzen, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure angesäuert. Er setzte sich dadurch sofort in Gestalt dunkelbrauner Flocken ab, während die Flüssigkeit ursprünglich emulsionsartig war. Diese Flocken wurden gesammelt, gewaschen und getrocknet; sie stellten so ein schwarzbraunes Pulver dar, welches in wässrigen Alkalien unlöslich war, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform. Mit conc. Schwefelsäure gab es eine rein rothe Färbung.

Als dasselbe jedoch behufs Reindarstellung mit Chloroform am Rückflusskühler erhitzt wurde, trat auch hier jene merkwürdige Umwandlung ein: Der aus der Chloroformlösung herauskrystallisirende Körper gab nach öfterer Wiederholung dieser Operation mit conc. Schwefelsäure eine rein indigblaue Färbung. — In reinem Zustande bildete derselbe ein schwarzbraunes Pulver mit Cantharidenglanz, welches aus schiefen, viereckigen Platten bestand. In Alkohol, Aether war es schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform. Der Schmelzpunkt lag bei 197—198°.

Elementar-Analyse.

0,3000 gr. Substanz ergaben 0,7460 CO_2 = 0,2034 C.
0,1035 H_2O = 0,0115 H.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_7H_7-N \quad N$ $C_6H_5-N=N$	$>C_6H_2(OH)_2$	
C.	68,67	68,57
H.	4,82	5,30

Eine krystallisirende Acetylverbindung dieses Körpers konnte trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden.

Vergleichungs-Tabelle zwischen Azotoluol-Resorcin-Azobenzol und Azobenzol-Resorcin-Azotoluol.

Verhalten gegen:	Azotoluol-Resorcin-Azobenzol		Azobenzol-Resorcin-Azotoluol	
	α	α'	α	α'
Mengen-Verhältnisse	In geringer Menge gebildet	Bildet die Hauptmenge.	Bildet die Hauptmenge	In geringer Menge gebildet
Schmelzpunkt	195—196°	241°	195—196°	241°
Wässriges Kalihydrat	Gibt kirschrothe Lösuug	Gibt kirschrothe Lösung	Gibt kirschrothe Lösung	Gibt kirschrothe Lösung
Concentr. Schwefelsäure	Gibt blutrothe Färbung	Gibt blutrothe Färbung	Gibt blutrothe Färbung	Gibt blutrothe Färbung
Alkohol	schwer löslich	schwer löslich	schwer löslich	schwer löslich
Heisses Chloroform	gut löslich	etwas schwer löslich	gut löslich	etwas schwer löslich
Acetyl-verbindung	schmilzt bei 175—176°	schmilzt bei 195—196°.	schmilzt bei 175—176°	schmilzt bei 195—196°

Eine Vergleichung der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate ergibt, dass die bei Einwirkung von Paraazotoluol-Resorcin auf Diazobenzol erhaltenen Produkte allerdings identisch sind mit denjenigen aus Azobenzol-Resorcin und Paradiazotoluol dargestellten; dass es aber keineswegs gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge verschiedene Diazoreste in das Resorcin eingeführt werden, indem die relativen Mengenverhältnisse, in denen jene Körper sich bilden, bei verschiedener Reihenfolge der Einführung der Diazoreste verschieden sind. So bildete bei der Darstellung des Azotoluol-Resorcin-Azobenzol die bei 241° schmelzende Verbindung α' die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, während die bei 195—196° schmelzende α-Modifikation in nur minimalen Quantitäten erhalten wurde; umgekehrt war beim Azobenzol-Resorcin-Azotoluol der Hauptsache nach die bei 195—196° schmelzende α-Verbindung entstanden, während die bei 241° schmelzende α'-Modifikation in nur geringen Mengen auftrat.

Paraazotoluol-Resorcin-Paraazotoluol.

Resorcin-disazo-p-toluol

$C_6H_4(CH_3)N=N-C_6H_2(OH)_2-N=NC_6H_4(CH_3)$

Zu einer Lösung von 1 Molekül Paraazotoluol-Resorcin in 4 Molekülen Kalihydrat und der nöthigen Menge Wasser wurde 1 Molekül Paraazotoluolchlorid in wässriger Lösung unter guter Kühlung in dünnem Strahle zugegossen. Die ursprünglich gelbrothe Farbe der Flüssigkeit veränderte sich sofort und ging in tiefes Roth über. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde filtrirt; die tiefrothe Lösung ging klar durch das Filter, auf demselben hinterblieb eine braune, schmierige, in Wasser unlösliche Masse. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure der Körper *α*-Paraazotoluol-Resorcin-Paraazotoluol in Form gelbrother Flocken aus. Dieselben wurden gesammelt, getrocknet und gepulvert. Das so erhaltene hellbraune Pulver war in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich, schwer löslich in kaltem Chloroform, etwas besser dagegen in siedendem. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wurden lange, verfilzte Nadeln von hellmussivgoldartigem Aussehen erhalten. In Alkohol und Aether waren sie, wie schon bemerkt, kaum löslich, am besten in siedendem Chloroform. Mit Natronlauge gaben sie eine rothviolette Lösung, mit conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung.

Elementar-Analyse.

0,1642 gr. Subst. ergaben 0,4166 CO_2 = 0,11361 C.
0,0795 H_2O = 0,00883 H.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7H_7-N=N)_2C_6H_2(OH)_2$	
C. 69,36	69,19
H. 5,10	5,37

Die von diesem Körper dargestellte Acetylverbindung krystallisirte aus heissem Alkohol in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 201—202° konstant schmolzen. Eine Analyse derselben konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

ξ-Paraazotoluol-Resorcin-Paraazotoluol.

Diese Verbindung war in jener braunen Schmiere enthalten, welche beim Filtriren der Gesammtflüssigkeit auf dem Filter zurückgeblieben war. Zur Reindarstellung wurde diese in Wasser vertheilt und mit Salzsäure angesäuert, worauf sich aus der Anfangs milchigen Flüssigkeit sofort dicke Flocken absetzten. Letztere wurden gesammelt, gewaschen und getrocknet. In diesem Zustande lösten sie sich in conc. Schwefelsäure mit rein rother Farbe.

In Alkohol und Aether war dieser Körper sehr wenig löslich, viel besser in Chloroform, namentlich beim Erwärmen. Aber auch hier wurde die Erfahrung gemacht, dass beim Erwärmen mit Chloroform eine Veränderung der Verbindung eintrat. Dieselbe löste sich nach der Behandlung mit erwärmtem Chloroform in conc. Schwefelsäure nicht mehr mit rother, sondern nunmehr mit rein indigblauer Farbe. Nach mehrmaligem Lösen in Chloroform und Abdunsten des Lösungsmittels über Paraffin, wurde der Körper in

reinem Zustande in Form eines schwarzbraunen, cantharidenglänzenden Pulvers erhalten, welches aus sechseckigen Tafeln bestand. Dieselben waren in Alkohol und Aether nahezu unlöslich, vollkommen unlöslich in wässrigen Alkalien, lösten sich dagegen in Chloroform und gaben mit conc. Schwefelsäure eine rein indigblaue Färbung. — Der Schmelzpunkt lag bei 202 bis 203°.

Elementar-Analyse.

0,2118 gr. Substanz ergaben 0,5380 CO_2 = 0,1467 C.
0,1008 H_2O = 0,0112 H.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,2895 Substanz	Vol. N.	= 42 Cc.
	T.	= + 19° C.
16,60 % N.	B.	= 758 Mm.

Berechnet für: $(C_7H_7-N=N)_2C_6H_2(OH)_2$	Gefunden:
C. 69,36	69,26
H. 5,20	5,28
N. 16,20	16,60

Eine krystallisirende Acetylverbindung dieses Körpers konnte nicht erhalten werden.

Durch die vorstehenden Versuche mit Paratoluidin ist dargethan, dass Wallach's Ansicht, zwei Azoreste einer Paraverbindung würden sich nicht mit Resorcin verbinden lassen, unzutreffend ist. Wenn ihm eine solche Paarung nicht gelang, so lag das an ungünstigen Versuchsbedingungen (vermuthlich wurde der Ausgangskörper in nicht genügend Alkali gelöst) oder es hatten sich bei Wallach's Versuchen zufällig wesentlich β-Disazoverbindungen gebildet, welchen dieser überhaupt noch keine Beachtung geschenkt, oder vielmehr keine Untersuchung gewidmet hatte, und so wurde vielleicht der Irrthum veranlasst.

Orthoazotoluol-Resorcin-Orthoazotoluol.

Resorcin-disazo-o-toluol.

$C_6H_4(CH_3)N=N-C_6H_2(OH)_2-N=NC_6H_4(CH_3)$

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Zusammenbringen von Orthodiazotoluolchlorid mit Orthoazotoluol-Resorcin.

Letzteres wurde erhalten durch Zusammengiessen von je 1 Molekül Ortho-Diazotoluolchlorid und Resorcin in wässrigen Lösungen. Es entstand ein scharlachrother Niederschlag, dessen Abscheidung durch Zusatz von Natriumacetat beschleunigt wurde. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt und die gewonnene Verbindung nach dem Auswaschen mit wässrigem Kalihydrat behandelt. Sie löste sich darin mit gelbrother Farbe unter Hinterlassung einer geringen Menge eines in Alkali unlöslichen Produktes. Aus dem Filtrat wurde das Orthoazotoluol-Resorcin durch Säuren gefällt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in reinem Zustande als ziegelrothe Nadeln erhalten. Dieselben waren in Alkohol, Aether, Chloroform recht gut löslich, ebenso in ätzenden Alkalien. Der Schmelzpunkt lag bei 175—176°.

Elementar-Analyse.

0,2110 gr. Substanz ergaben 0,5835 CO_2 = 0,1591 C.
0,1034 H_2O = 0,01148 H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 - N = N - C_6H_3(OH)_2$	
C. 68,42	68,57
H. 5,26	5,44

Zur besseren Charakterisirung dieser Verbindung wurde deren Acetylprodukt dargestellt.

Acetylirtes Ortho-Azotoluol-Resorcin.

$C_7H_7 - N - N - C_6H_3(OC_2H_3O)_2$

2,0 gr. Orthoazotoluol-Resorcin wurden mit 15 Cc. Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und das Reaktionsgemisch sodann in Wasser gegossen. Die Acetylverbindung schied sich als ölige Masse auf der Oberfläche ab, wollte jedoch trotz öfteren Waschens mit Wasser nicht erstarren. Um sie zum Krystallisiren zu bringen, wurde sie mehrere Male in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt, wodurch sie dann schliesslich fest wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol wurde sie in reinem Zustande in Form glänzender, gelbrother sternförmiger Platten erhalten, welche bei 74—75° schmolzen. Die Analyse bestätigte auch hier, dass das Di-acetylprodukt vorlag.

Elementar-Analyse.

0,2235 gr. Substanz ergaben 0,5350 CO_2 = 0,1459 C.
0,1065 H_2O = 0.01183 H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7 - N - N - C_6H_3(OC_2H_3O)_2$	
C. 65,38	65,27
H. 5,12	5,29

Der durch Verseifen dieser Acetylverbindung wiedergewonnene Ausgangskörper änderte nach wiederholtem Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr.

Zur Darstellung des Orthoazotoluol-Resorcin-Orthoazotoluol wurde 1 Molekül Orthoazotoluol-Resorcin in 4 Molekülen Kalihydrat und der nöthigen Menge Wasser gelöst und in diese Lösung ein weiteres Molekül Orthodiazotoluolchlorid unter guter Kühlung eingetragen. Die Farbe der gelbrothen Flüssigkeit schlug sofort in Rothbraun über. Nach 24 Stunden wurde filtrirt. Die durch das Filter gehende Flüssigkeit hatte die erwähnte rothbraune Färbung; auf dem Filter blieb eine schwarzbraune, schmierige Masse zurück. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern ein rostfarbener, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde nach dem Waschen und Trocknen mehrere Male mit kaltem Alkohol behandelt. Dabei wurde nur ein Theil gelöst; die durch Abdestilliren des Alkohols eingeengte Lösung wurde nach dem Filtriren mit Wasser versetzt, worauf ein ziegelrother Niederschlag, aus nadelförmigen Krystallen bestehend, ausfiel. Letztere zeigten nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Ausgangsproduktes Orthoazotoluol-Resorcin.

Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil wurde, weil er sich auch beim Erwärmen nicht darin löste, mit heissem Chloroform behandelt. Aus dieser Lösung fiel der neue Körper auf Zusatz von Alkohol in Form kupferfarbener Nadeln aus. Dieselben waren in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in siedendem Chloroform. Mit Natron- oder Kalilauge gaben sie eine kirschrothe, mit conc. Schwefelsäure eine blutrothe Färbung. Der Schmelzpunkt lag bei 194 bis 195°.

Elementar-Analyse.

0,1556 gr. Substanz ergaben 0,3950 CO_2 = 0,10772 C.
0,0720 H_2O = 0,008 H.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7H_7-N=N)_2C_6H_2(OH)_2$	
C. 69,36	69,22
H. 5,20	5,14

Die von diesem Körper dargestellte Acetylverbindung krystallisirte aus heissem Alkohol in dunkelgelben Nadeln und zeigte einen Schmelzpunkt von 163 bis 164°.

Zur Ausführung einer Analyse reichte das Material des Acetylproduktes leider nicht aus. Der beim Filtriren der ursprünglich alkalischen Flüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene schmierige Rückstand enthielt wahrscheinlich die β-Modifikation des Orthoazotoluol-Resorcin-Orthoazotoluol, leider konnte diese Untersuchung nicht zu Ende geführt werden, da das Material während der Reindarstellung verunglückte.

Indessen konnte doch mit Sicherheit constatirt werden, dass auch hier beim Erhitzen mit Chloroform eine Umwandlung der Verbindung vor sich ging, welche sich ursprünglich in conc. Schwefelsäure mit rein rother Farbe lösend, nach dieser Operation damit eine rein indigblaue Färbung gab.

Unter welchen Bedingungen entstehen aus Diazoverbindungen und Resorcin in Alkali unlösliche Produkte und was sind dieselben?

Wie aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen ersichtlich ist, entstehen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxyazokörper niemals einheitliche Produkte, vielmehr werden immer Gemenge mehrerer Körper erhalten, welche sich namentlich durch ihre Löslichkeit bezw. Unlöslichkeit in Alkalien auffallend von einander unterscheiden.

Während nun die im vorhergehenden beschriebenen, in Alkali löslichen α-Verbindungen sich durchweg recht gut charakterisiren lassen, zum Theil sogar sehr schöne Derivate geben, ist ein Gleiches bei den behandelten β-Verbindungen nicht der Fall. Das Verhalten dieser Körper ist recht geeignet, die Aufmerksamkeit des Untersuchenden besonders zu erregen. Es fehlte im Verlaufe dieser Arbeit nicht an Versuchen, die Natur derselben möglichst aufzuklären, ohne dass die dahin gerichteten Bemühungen rechte Klarheit ergeben hätten. — War es von vornherein schon merkwürdig, dass sich Körper von so auffallenden Eigenschaften bei diesen sonst so glatt verlaufenden Reaktionen überhaupt bilden, so wurde diese Frage noch viel complicirter dadurch, dass diese Verbindungen einmal in grösserer, ein ander Mal in geringerer Menge auftraten. Beim Azobenzol-

Resorcin-Azobenzol z. B. wird die β-Modifikation nur in relativ geringer Quantität gewonnen, während sie beim Azobenzol-Resorcin-Azotoluol und Azotoluol-Resorcin-Azobenzol schon erheblicher ist; beim Azotoluol-Resorcin-Azotoluol aber derjenigen der gebildeten α-Verbindung etwa gleich ist. Ganz räthselhaft aber ist die Umwandlung dieser Körper während des Reinigungsprozesses, durch welchen sie eine anscheinend tiefgehende Aenderung erfahren. Während sie sich ursprünglich in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe lösen, geben sie nach dem Kochen mit Chloroform mit dem gleichen Reagens eine indigblaue Färbung.

Nun waren in Alkali unlösliche Körper bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf Resorcin auch schon früher beobachtet worden, und zwar in einem einfacheren Falle von Wallach[1]) bei Darstellung des Azo-Xylol-Resorcin. Nach diesem Forscher bleiben wässrige Lösungen von Resorcin und Diazoxylolchlorid bei guter Abkühlung tagelang ohne Einwirkung auf einander; die Reaktion tritt dagegen sofort ein, sobald man ätzende oder kohlensaure Alkalien zusetzt. Unter diesen Bedingungen aber besteht das Reaktionsprodukt aus einem Gemenge von in Alkali löslichen und unlöslichen Körpern. Weiterhin machte Wallach die Beobachtung, dass durch einen Zusatz von essigsaurem Natron an Stelle der ätzenden oder kohlensauren Alkalien die Bildung jener unlöslichen Körper vermieden werden kann. Dagegen wurde von ihm eine Aufklärung über die Natur dieser unlöslichen Verbindungen nicht gegeben.

Da nun die Untersuchungen der β-Modifikationen der Disazokörper keine Aufklärung ihrer Constitution ergeben hatten, so wurde versucht, ein günstigeres

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 1882. 28.

Resultat bei den unlöslichen Xylolverbindungen zu erhalten in der Hoffnung, dann auf die ersteren Rückschlüsse machen zu können.

Ein Molekül Resorcin und ein Molekül Diazoxylolchlorid wurden in wässrigen Lösungen unter guter Abkühlung gemischt und bei diesem Versuche alle Angaben Wallach's bestätigt gefunden: In der Kälte trat durchaus keine Reaktion ein; die Flüssigkeit blieb stundenlang klar. Anscheinend enthielt dieselbe nebeneinander das Diazoxylolchlorid und das Resorcin, wenigstens konnte, wie mehrere Versuche ergaben, letzteres durch Ausschütteln mit Aether unverändert wiedergewonnen werden. Erwärmt man jedoch die klare Flüssigkeit mit 20—30° C., so beginnt unter Abscheidung von Stickstoff eine Zersetzung der Diazoverbindung, und nach einigen Stunden erscheinen harzige Massen von phenolartigem Charakter auf der Oberfläche.

Ein Zusatz von Ammoniak, kohlensaurem Natron oder Natronhydrat vermittelt sofort die Reaktion, wobei jedoch lösliche und unlösliche Körper sich bilden. — Es wurde nun, um grade diese erwähnten unlöslichen Xylolprodukte zu erhalten, zu der Hauptmenge der klaren Flüssigkeit Kalihydrat im Ueberschuss zugesetzt und nach 24 Stunden filtrirt. Das Filtrat enthielt das von Wallach beschriebene in Alkali leicht lösliche Azo-Xylol-Resorcin, auf dem Filter blieb ein amorpher, hellrother Körper in grossen Mengen zurück. Derselbe wurde sehr sorgfältig gewaschen und erwies sich dabei als in Wasser gänzlich unlöslich. Ebenso war er unlöslich in Alkalien, Alkohol, Aether, Chloroform. In Wasser vertheilt gab er eine emulsionsartige Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von Säuren sofort dichte Flocken sich abschieden. Auffallend war

es noch, dass, obschon dieser Körper sowohl in Kalilauge als auch in Alkohol unlöslich war, eine Combination beider, also alkoholisches Kali, denselben mit Leichtigkeit löste. Dies führte zu der Vermuthung, es liege vielleicht hier ein Kalisalz vor, welches in Wasser unlöslich sei, dagegen sich in Alkohol löse. Uebrigens wurde die Verbindung aus ihrer kalisch-alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Da nun dieser Körper auf diese Weise in Lösung nicht gebracht werden konnte, wurde er in Wasser vertheilt und Salzsäure zugefügt. Die ausgeschiedenen Flocken wurden gesammelt, gewaschen und getrocknet. Als Lösungsmittel erwies sich schliesslich das Chloroform sehr geeignet. Aus einer heissen Chloroformlösung krystallisirte dieser Körper in schönen, glänzenden, verfilzten Nadeln von dunkeler, carmoisinrother Farbe. Dieselben waren in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungmitteln unlöslich, gut löslich dagegen in heissem Chloroform. In Natronlauge waren sie unlöslich, mit Schwefelsäure gaben sie eine blutrothe Färbung. — Der Schmelzpunkt lag bei 224 bis 225°.

Da bei diesen Azoverbindungen die Kohlenwasserstoff-Analysen wenig Anhalt geben, so wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,1922 gr. Substanz

Vol. N. = 25,5 Cc.
T. = + 22° C.
14,96 % N. B. = 757 Mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_9-N-N)_2C_6H_2(OH)_2$	
14,97 %	14,96 %

Die für Stickstoff gefundene Zahl stimmt sehr gut für die Formel $(C_8H_9 - NN)_2C_6H_2(OH)_2$; es muss daher als erwiesen betrachtet werden, dass der bei jener Reaktion zwischen Resorcin und Diazoxylol sich bildende in Alkali unlösliche Körper: „Azoxylol-Resorcin-Azoxylol“ ist.

Leider führt dieser Versuch also auch noch nicht zur Aufklärung der Constitution der β-Disazoverbindungen, die sich ja möglicherweise nur durch die relative Stellung ihrer Bestandtheile von den α-Verbindungen unterscheiden, eine Möglichkeit, die nahe liegt, wenn man das sehr verschiedene Verhalten des α- und β-Napthol nach Aufnahme eines Azorestes in Betracht zieht. Erst weiteren Versuchen muss die Aufklärung dieser Verhältnisse überlassen bleiben.

Wie wirkt Fünffach Chlorphosphor auf Bioxyazo- und auf Disazoverbindungen?

Kékulé und Hidegh[1]), später Wallach und Belli[2]) und Wallach und Kiepenheuer[3]) waren bei dem Studium der Einwirkung von Fünffach Chlorphosphor auf Oxyazoverbindungen zu so interessanten Resultaten gelangt, dass es wünschenswerth erschien, auch die Bioxyazokörper und die Disazokörper auf ihr Verhalten gegen Fünffach Chlorphosphor zu prüfen.

Azobenzol-Resorcin und Fünffach Chlorphosphor.

1 Molekül Azobenzol-Resorcin wurde mit 2 Molekülen PCl_5 in einem Mörser schnell und innig gemischt und diese Mischung in einem Kolben mit Schwefelsäure-Abschluss auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat sehr bald eine Entwickelung von Salzsäuregas ein, welche durch öfteres Umschütteln des Kolben-Inhaltes beschleunigt wurde. Nach etwa einer Stunde war die Gasentwickelung eine nur noch sehr schwache, das Gemisch war breiig geworden und bildete eine dicke braune Masse.

Um unzersetzten Fünffach-Chlorphosphor resp. gebildetes Phosphoroxychlorid zu entfernen, wurde nun

[1]) Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. III. 233.
[2]) „ „ „ „ „ XIII. 525.
[3]) „ „ „ „ „ XIV. 2617.

Wasser zugesetzt (was übrigens nur geringe Reaktion verursachte) und der dicke Kuchen mit kleinen Mengen Ammoniak geknetet. Allmählich gelang es, ihn zu einem gelben Brei zu vertheilen, welcher nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt wurde. Das Filtrat enthielt unverändertes Azobenzol-Resorcin. Die auf dem Filter zurückgebliebene gelbe Schmiere wurde in Alkohol gelöst, durch Zusatz von wässrigem Ammoniak aus dieser Lösung gefällt, hierauf gut ausgewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Es wurden so kleine, metallglänzende, gelbe Täfelchen erhalten, die bei schneller Abkühlung auch in Form von Sternen und Kreuzchen krystallisirten.

Dieselben waren in Ammoniak kaum löslich, gut löslich dagegen in Natronlauge, Alkohol, Aether, Chloroform. — Der Schmelzpunkt lag bei 130—132°.

Elementar-Analyse.

0,1045 gr. Substanz ergaben 0,2376 CO_2 0,0648 C.
0,0410 H_2O = 0,0045 H.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas.

I. 0,1928 gr. Substanz
Vol. N. = 20 Cc.
T. = + 13° C.
B. = 755 Mm.

II. 0,207 gr. Substanz
Vol. N. = 21,5 Cc.
T. = + 12°.
12,21 % N. B. = 753 Mm.

Chlorbestimmung durch Verbrennen mit Aetzkalk.

I. 0,3107 gr. Substanz ergaben 0,2048 Ag Cl.

Chlorbestimmung nach Carius.

II. 0,1435 gr. Substanz ergaben 0,0926 Ag Cl.

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für: $C_6H_5-N=N-C_6H_3\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$	Gefunden: I.	II.
C. 61,93	62,00	—
H. 3,87	4,30	—
N. 12,06	12,17	12,21
Cl. 15,27	16,2	15,85

Die Analysen wiesen mit Sicherheit darauf hin, dass der neue Körper gebildet sei aus dem Azobenzol durch Ersetzung einer Hydroxylgruppe mittelst Chlor. So interessant dieses Factum an sich ist, so auffallend ist es zugleich, da, wie die oben genannten Forscher zeigten, im Phenol-Azobenzol $C_6H_5-N_2-C_6H_4OH$ durch Einfluss von PCl_5 die Hydroxylgruppe nicht durch Chlor substituirt wird; dass der vorliegende Körper aber wirklich noch eine OH-Gruppe enthält, obgleich er mit überschüssigem PCl_5 in Berührung war, zeigen folgende Thatsachen:

1) war es möglich, qualitativ nachzuweisen, dass dieser neue Körper in alkalischer Lösung noch eine Azogruppe aufzunehmen im Stande ist, und
2) konnte er in eine gut krystallisirte Acetylverbindung verwandelt werden. Dieselbe wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnen und bildete aus verdünntem Alkohol krystallisirt gelbrothe Nadeln, welche bei 70—72° schmolzen; in kalter Natronlauge waren sie unlöslich.

Auffallender Weise verhalten sich die homologen Bioxyazokörper gegen PCl_5 vollkommen anders wie das Azobenzol-Resorcin. — Schon vom Azotoluol-Resorcin konnten beim Behandeln mit Chlorphosphor gut krystallisirende Produkte nicht erhalten werden, die Dis-

azoverbindungen dagegen zerfielen dabei vollständig unter Bildung gechlorter Kohlenwasserstoffe. So wurde bei Behandlung von Disazobenzol-Resorcin mittelst PCl_5 grosse Mengen Chlorbenzol, bei gleicher Behandlung des Azobenzol-Resorcin-Azotoluol Chlorbenzol und Chlortoluol erhalten.

III.

Schluss.

(Zusammenfassung der Resultate.)

Die im ersten Theile dieser Arbeit aufgeworfenen Fragen haben durch die vorstehenden Untersuchungen folgende Beantwortung gefunden.

I. Die durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Azobenzol-Resorcin erhaltenen beiden Körper sind nicht identisch, sondern nur isomer mit den zwei aus Resorcin und diazotirtem Amidoazobenzol dargestellten. Durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxyazokörper entstehen also wohl Poly-azo- nicht aber secundäre Azoverbindungen. Ausserdem wurde nachgewiesen, dass die von Typke beschriebene β-Modifikation des Azobenzol-Resorcin nicht existirt, sondern wahrscheinlich identisch ist mit dem von mir als α-Azobenzol-Resorcin-Azobenzol angeführten Körper.

II. Bei der Einführung verschiedener Diazoreste in das Resorcin ist es scheinbar nicht ganz gleichgültig, in welcher Reihenfolge die substituirenden Gruppen eintreten. Die erhaltenen Körper sind allerdings untereinander identisch, dagegen sind die Mengen-Verhältnisse, in denen die Verbin-

dungen sich bilden, abhängig von der gewählten Reihenfolge der Einführung der Diazoreste.

III. Bei Einhalten günstiger Versuchsbedingungen ist es möglich, in das Resorcin zwei Reste einer Para-Diazoverbindung eintreten zu lassen.

IV. Die bei der Wechselwirkung von Diazo-Xylol und alkalischer Resorcinlösung sich bildenden, in Alkali unlöslichen Produkte sind die unlöslichen Alkalisalze einer Disazoverbindung, nämlich des Azo-Xylol-Resorcin-Azo-Xylol.

V. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Azobenzol-Resorcin kann unter günstigen Bedingungen eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt werden. Verbindungen, welche mit den durch Einwirkung von PCl_5 auf Oxy-Azobenzol entstehenden vergleichbar sind, wurden nicht beobachtet. Die homologen Dioxyazoverbindungen zerfallen bei der Einwirkung von PCl_5 unter Bildung gechlorter Kohlenwasserstoffe.

Ausserdem wurde eine Reihe neuer, bisher unbekannter Körper dargestellt und näher charakterisirt.

Anhang.

Im Vorstehenden sind eine grosse Reihe von Disazoverbindungen beschrieben worden, die sich vom Resorcin herleiten. Es war nicht uninteressant zu wissen, wie weit andere Phenole sich in ihrem Verhalten dem Resorcin nähern würden, um so mehr, als, wie schon oben angedeutet wurde, das gewöhnliche Phenol sehr wenig zur Bildung solcher Körper neigt. Die dahin zielenden Versuche wurden zunächst mit dem Orcin angestellt.

1 Molekül Azobenzol-Orcin wurde in 4 Molekülen Kalihydrat und einer entsprechenden Menge Wasser gelöst und in diese Lösung 1 Molekül Azotoluolchlorid eingetragen. Die Flüssigkeit nahm eine dunkelbraune Farbe an. Nach 24 Stunden wurde filtrirt; aus dem Filtrat wurde durch Säure eine geringe Menge Azobenzol-Orcin ausgefällt, ein anderer Körper war darin nicht enthalten. Beinahe die Gesammtmenge des Reaktionsproduktes war auf dem Filter zurückgeblieben und bestand aus in Alkali unlöslichen Körpern, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Es erschien wünschenswerth zu entscheiden, ob bei der Wechselwirkung von Azotoluol-Orcin mit Azobenzolchlorid die gleichen Resultate sich ergeben würden.

Bei einem in dieser Richtung ausgeführten Versuche wurden gleichfalls nur in Alkali unlösliche Produkte erhalten.

Bei Versuchen mit den beiden Naphtolen wurde in Erfahrung gebracht, dass das α-Naphtol in alkalischer Lösung sehr leicht zwei Azoreste aufnimmt; und zwar wurde in das α-Azobenzol-Napthol sowohl ein weiterer Azobenzolrest, als auch ein Rest der Azobenzolsulfo-Säure eingeführt.

Das β-Naphtol verhält sich unter gleichen Umständen ganz anders. Dasselbe lässt sich allerdings sehr leicht mit einem Azorest verknüpfen, dagegen ist es noch nicht gelungen, einen zweiten Azorest in dieses eintreten zu lassen.

Diese grosse Verschiedenheit in dem Verhalten des α- und des β-Naphtols ist jedenfalls zurückzuführen auf die verschiedene relative Stellung ihrer OH-Gruppen.